

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-193233

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

C23C 16/08
C23C 16/18
H01L 21/285
H01L 21/3205

(21)Application number : 2002-234273

(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD

(22)Date of filing : 12.08.2002

(72)Inventor : OKUBO KAZUYA
TACHIBANA MITSUHIRO
HO SHIGERU
SUZUKI KENJI
SATO KOICHI
ISHIZUKA HODAKA

(30)Priority

Priority number : 2001246089
2001317175Priority date : 14.08.2001
15.10.2001

Priority country : JP

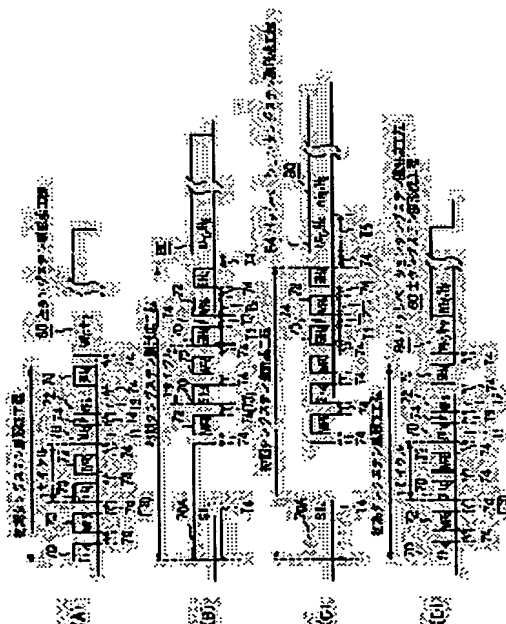
JP

(54) METHOD FOR DEPOSITING TUNGSTEN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for depositing a tungsten film by which the formation of voids and volcanos in sizes large enough to produce adverse effects on characteristics can be suppressed even if the diameter of a buried hole is small and burying characteristics can be improved.

SOLUTION: When depositing the tungsten film on the surface of a wafer W in a treatment vessel 22 capable of evacuation, an initial tungsten film 76 is deposited by alternately carrying out a repetition of a reducing-gas-feeding step 70 for feeding reducing gas and a tungsten-gas-feeding step 72 for feeding tungsten-containing gas while interposing, between both steps, a purging step 74 for performing evacuation while feeding inert gas. By this method, the initial tungsten film as a nucleation layer having high film-thickness uniformity can be deposited. Accordingly, when the main tungsten film is deposited after that, the formation of the voids and volcanos in sizes large enough to produce adverse effects on characteristics can be suppressed even if, e.g. the diameter of the buried hole is small.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.07.2005

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-193233

(P2003-193233A)

(43) 公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別番号	F I	テマコード [*] (参考)
C 2 3 C 16/08		C 2 3 C 16/08	4 K 0 3 0
16/18		16/18	4 M 1 0 4
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285	C 5 F 0 3 3
21/3205		21/88	M

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-234273 (P2002-234273)

(22) 出願日 平成14年8月12日 (2002.8.12)

(31) 優先権主張番号 特願2001-246089 (P2001-246089)

(32) 優先日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-317175 (P2001-317175)

(32) 優先日 平成13年10月15日 (2001.10.15)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000219967
東京エレクトロン株式会社
東京都港区赤坂五丁目3番6号

(72) 発明者 大久保 和哉
東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内

(72) 発明者 立花 光博
東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内

(74) 代理人 100090125
弁理士 浅井 章弘

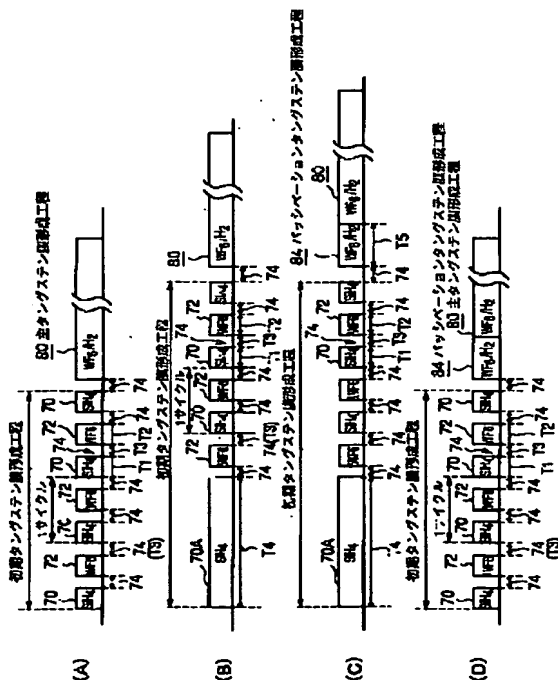
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タングステン膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制でき、埋め込み特性の良好なタングステン膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 真空引き可能になされた処理容器22内にて被処理体Wの表面にタングステン膜を形成するに際して、還元ガスを供給する還元ガス供給工程70とタングステン含有ガスを供給するタングステンガス供給工程72とを、前記両工程の間に不活性ガスを供給しつつ真空引きするパージ工程74を介在させて、交互に繰り返すようにして初期タングステン膜76を形成する。これにより、膜厚均一性の高い核付け層としての初期タングステン膜を形成することが可能となり、従って、この後に主たるタングステン膜を堆積させた時に、例えば埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空引き可能になされた処理容器内にて被処理体の表面にタングステン膜を形成するに際して、還元ガスを供給する還元ガス供給工程とタングステン含有ガスを供給するタングステンガス供給工程とを、前記両工程の間に不活性ガスを供給しつつ真空引きするバージ工程を介在させて、交互に繰り返す行うようにして初期タングステン膜を形成するようにしたことを特徴とするタングステン膜の形成方法。

【請求項2】 真空引き可能になされた処理容器内にて被処理体の表面にタングステン膜を形成するに際して、還元ガスを供給する還元ガス供給工程とタングステン含有ガスを供給するタングステンガス供給工程とを、前記両工程の間に不活性ガスを供給しつつ真空引きするバージ工程を介在させ、前記還元ガス供給工程と前記タングステンガス供給工程と前記バージ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御して、前記還元ガス供給工程と前記タングステンガス供給工程を交互に繰り返す行うようにして初期タングステン膜を形成するようにしたことを特徴とするタングステン膜の形成方法。

【請求項3】 前記繰り返される還元ガス供給工程の内の最初の還元ガス供給工程において、還元ガスの分圧と供給時間との積よりなるパラメータを、他の還元ガス供給工程のパラメータよりも大きくするように設定したことを特徴とする請求項1または2記載のタングステン膜の形成方法。

【請求項4】 前記繰り返される還元ガス供給工程の内の最初の還元ガス供給工程において、還元ガスの供給時間を他の還元ガス供給工程の供給時間よりも長くなるように設定し、すべての還元ガス供給工程とタングステンガス供給工程とバージ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御して、前記還元ガス供給工程と前記タングステンガス供給工程を交互に繰り返す行うようにして初期タングステン膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のタングステン膜の形成方法。

【請求項5】 前記初期タングステン膜を形成した後に、前記タングステン含有ガスと前記還元ガスとを同時に供給することにより主タングステン膜を形成する主タングステン膜形成工程を行うようにしたことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のタングステン膜の形成方法。

【請求項6】 前記初期タングステン膜を形成する工程と前記主タングステン膜を形成する工程との間に、前記タングステン含有ガスの流量比が前記主タングステン膜形成工程の場合よりも小さい状態で、前記タングステン含有ガスと前記還元ガスとを同時に供給することによりパッシベーションタングステン膜を形成するパッシベ

ーションタングステン膜形成工程を行うようにしたことを特徴とする請求項5記載のタングステン膜の形成方法。

【請求項7】 前記初期タングステン膜の形成工程と前記パッシベーションタングステン膜形成工程とは、プロセス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方が実質的に同一であることを特徴とする請求項6記載のタングステン膜の形成方法。

【請求項8】 前記主タングステン膜形成工程では、前記パッシベーションタングステン膜形成工程と比較して、プロセス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方が実質的に高く設定されていることを特徴とする請求項6または7記載のタングステン膜の形成方法。

【請求項9】 前記タングステン含有ガスは、WF₆ガスと有機タングステンソースガスの内のいずれか1つであることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のタングステン膜の形成方法。

【請求項10】 前記還元ガスは、H₂ガス、シラン(SiH₄)、ジシラン(Si₂H₆)、ジクロルシラン(SiH₂Cl₂)、ジボラン(B₂H₆)、ホスフィン(PH₃)の内のいずれか1つよりなることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のタングステン膜の形成方法。

【請求項11】 前記タングステン含有ガスはWF₆ガスであり、前記還元ガスは、初期タングステン膜の形成工程ではSiH₄ガスであり、前記パッシベーションタングステン膜の形成工程と前記主タングステン膜形成工程ではH₂ガスであることを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載のタングステン膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウエハ等の被処理体の表面にタングステン膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、半導体集積回路の製造工程においては、被処理体である半導体ウエハ表面に配線パターンを形成するために或いは配線間等の凹部やコンタクト用の凹部を埋め込むためにW(タングステン)、WSi(タングステンシリサイド)、Ti(チタン)、TiN(チタンナイトライド)、TiSi(チタンシリサイド)、Cu(銅)、Ta₂O₅(タンタルオキシサイド)等の金属或いは金属化合物を堆積させて薄膜を形成することが行なわれている。そして、上記した各種の薄膜の内、比抵抗が小さく、膜付け温度も小さくて済む等の理由からタングステン膜が多用されている。この種のタングステン膜を形成するには、原料ガスとしてWF₆(六フッ化タングステン)を用い、これを水素、シラン、ジクロルシラン等により還元することにより、タングステン膜を堆積させている。

【0003】上記タングステン膜を形成する場合には、

密着性の向上、下層のシリコン層との反応の抑制等の理由から、ウエハ表面にTi膜、TiN膜、或いは両者の積層膜が下地膜となるバリア層として薄く且つ均一に形成されており、このバリア層上に上記タングステン膜を堆積させることになる。ここで凹部等の埋め込みを行う場合には、埋め込み性を良好にするためにシランよりも還元性が弱い水素ガスが主として用いられるが、この際、未反応のWF₆ガスにより上記バリア層がアタックされてバリア層とフッ素が反応して体積的に膨張し、上方へ突状に突き出たボルケーノが発生したり、埋め込み穴にボイドが発生したりする場合がある。

【0004】これを、図13を参照して説明する。図13はボルケーノとボイドが発生している埋め込み穴を示す断面図である。半導体ウエハWの表面にコンタクトホール等の埋め込み穴2があり、この埋め込み穴2の内面を含めた表面に、例えばTi/TiN膜よりなるバリア層4が予め形成されている。そして、この状態でWF₆ガスとH₂ガスを同時に供給してタングステン膜6を堆積させて埋め込みを行うと、WF₆中のフッ素がバリア層中へ拡散し、特に表面部のバリア層4のTiとフッ素が反応することによって埋め込み穴2の近辺を基点としてタングステン膜6が突起状に堆積してその突起部の先端部がタングステン膜6の応力によってボルケーノ8が発生したり、また、埋め込み穴2内には空洞状のボイド10が発生したりする。

【0005】そして、上記ボルケーノ8等の発生を防止するために、最初に水素ガスに代えて、これよりも還元力の強いシランを用いて僅かな厚さ、例えば300～500Å程度だけタングステン膜の核付け層を形成し、その後、この核付け層を起点としてH₂ガスとWF₆ガスにより主たるタングステン膜を堆積することも行われていたが、この場合には、下地膜であるバリア層4の表面コンタミ等によって核付け層が均一にできない場合があった。そこで、上記核付け層を形成するに先立って、シランのみを単独で所定時間だけ供給してこの一部が分解する程度の低温、例えば400℃程度でシランの反応中間体(SiH_x: x<4)をウエハ表面に吸着させ、これを起点として上記核付け層を成長させることも行われている。図14はこのような方法を用いてタングステンにより埋め込み穴を埋め込む時の工程を示す図である。

【0006】まず、図14(A)に示すように、埋め込み穴2の内面を含んだウエハ表面全体にバリア層4が形成されているウエハWに対して、シラン(SiH₄)を単独で供給してウエハWの表面に上記SiH_xである反応中間体12を付着させるイニシエーション処理を行う(図14(A)及び図14(B))。そして、次に、先に説明したように、所定の時間だけWF₆ガスとSiH₄ガスを、図14(C)に示すように同時に供給して、上記反応中間体12を起点としてタングステン膜を堆積させることにより、核付け層14を形成する(図1

4(D))。次に、図14(E)に示すように、WF₆ガスとH₂ガスを同時に供給することにより、図14(F)に示すように主となるタングステン膜16を堆積させて埋め込み穴を埋め込む。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記ウエハ表面に形成されているバリア層4を形成する際には、この時のステップカバレジを上げるために一般的にはTiの有機化合物ソースを用いているが、この中に含まれる炭素成分がバリア層4に含まれることになり、これが原因となって、上記イニシエーション処理を行っても炭素成分が露出する表面により反応中間体の付着が不均一となって核付け層14が不均一に形成され、核付け層14自体のステップカバレジが悪くなり、結果的に主タングステン膜の埋め込み性が悪く、ボイド、ボルケーノ等が形成される、といった問題があった。また、上記核付け層14の厚さが、主たるタングステン層16を含めた全体のタングステン膜の厚さに対して占める割合がそれ程大きくない場合には問題は生じないが、微細化によって主タングステン膜の厚さに対するこの核付け層14の厚さの占める割合が無視し得なくなる程大きくなると、上記核付け層14のステップカバレジの悪さに起因して無視し得ない大きさのボイドが発生してしまう、といった問題もあった。

【0008】以上のような問題は、半導体製造の微細化及び薄膜化が更に進んで埋め込み穴の内径が例えば0.2μm以下になると、特に深刻な問題となって顕在化してきた。本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、例えば埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制でき、埋め込み特性の良好なタングステン膜の形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1に規定する発明は、真空引き可能になされた処理容器内にて被処理体の表面にタングステン膜を形成するに際して、還元ガスを供給する還元ガス供給工程とタングステン含有ガスを供給するタングステンガス供給工程とを、前記両工程の間に不活性ガスを供給しつつ真空引きするバージ工程を介在させて、交互に繰り返す行うようにして初期タングステン膜を形成するようにしたことを特徴とするタングステン膜の形成方法である。これにより、膜厚均一性の高い核付け層としての初期タングステン膜を形成することが可能となり、従って、この後に主たるタングステン膜を堆積させた時に、例えば埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制することができる。

【0010】請求項2に係る発明は、真空引き可能になされた処理容器内にて被処理体の表面にタングステン膜

を形成するに際して、還元ガスを供給する還元ガス供給工程とタングステン含有ガスを供給するタングステンガス供給工程とを、前記両工程の間に不活性ガスを供給しつつ真空引きするパージ工程を介在させ、前記還元ガス供給工程と前記タングステンガス供給工程と前記パージ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御して、前記還元ガス供給工程と前記タングステンガス供給工程を交互に繰り返し行うようにして初期タングステン膜を形成するようにしたことを特徴とするタングステン膜の形成方法である。このように、還元ガス供給工程とタングステンガス供給工程とパージ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御することにより、ウエハ（被処理体）の温度や被覆されるガスの量を一定に保つことができる。この場合、例えば請求項3に規定するように、前記繰り返される還元ガス供給工程の内の最初の還元ガス供給工程において、還元ガスの分圧と供給時間との積よりなるパラメータを、他の還元ガス供給工程のパラメータよりも大きくなるように設定する。これにより、実質的に従来方法のイニシエーション処理と同様な機能を持たせて被処理体の表面に反応中間体を付着させて表面を活性化させることが可能となる。また、例えば請求項4に規定するように、前記繰り返される還元ガス供給工程の内の最初の還元ガス供給工程において、還元ガスの供給時間を他の還元ガス供給工程の供給時間よりも長くなるように設定し、すべての還元ガス供給工程とタングステンガス供給工程とパージ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御して、前記還元ガス供給工程と前記タングステンガス供給工程を交互に繰り返し行うようにして初期タングステン膜を形成する。このように、最初の還元ガス供給工程が従来方法のイニシエーション処理と同様な機能を果たし、且つ、還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御することにより、ウエハ（被処理体）の温度や被覆されるガスの量を一定に保つことができる。請求項5に規定するように、前記初期タングステン膜を形成した後に、前記タングステン含有ガスと前記還元ガスを同時に供給することにより主タングステン膜を形成する主タングステン膜形成工程を行うようにする。これにより、例えば埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制でき、埋め込み特性を改善することができる。

【0011】この場合、例えば請求項6に規定するように、前記初期タングステン膜を形成する工程と前記主タングステン膜を形成する工程との間に、前記タングステン含有ガスの流量比が前記主タングステン膜形成工程の場合よりも小さい状態で、前記タングステン含有ガスと前記還元ガスを同時に供給することによりパッシベ-

ションタングステン膜を形成するパッシベーションタングステン膜形成工程を行うようにする。これにより、上記パッシベーションタングステン膜が、いわゆるパッシベーション膜として機能し、初期タングステン膜の厚みが薄い場合、主タングステン膜を形成する際にWF₆のアタックによってボルケーノを発生させるのでパッシベーションタングステン膜を形成することで、初期タングステン膜が保護され、より一層、埋め込み特性を改善することが可能となる。この場合、例えば請求項7に規定するように、前記初期タングステン膜の形成工程と前記パッシベーションタングステン膜形成工程とは、プロセス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方が実質的に同一である。また、例えば請求項8に規定するように、前記主タングステン膜形成工程では、前記パッシベーションタングステン膜形成工程と比較して、プロセス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方が実質的に高く設定されている。

【0012】また、例えば請求項9に規定するように、前記タングステン含有ガスは、WF₆ガスと有機タングステンソースガスの内のいずれか1つである。また、例えば請求項10に規定するように、前記還元ガスは、H₂ガス、シラン（SiH₄）、ジシラン（Si₂H₆）、ジクロルシラン（SiH₂Cl₂）、ジボラン（B₂H₆）、ホスフィン（PH₃）の内のいずれか1つよりなる。また、例えば請求項11に規定するように、前記タングステン含有ガスはWF₆ガスであり、前記還元ガスは、初期タングステン膜の形成工程ではSiH₄ガスであり、前記パッシベーションタングステン膜の形成工程と前記主タングステン膜形成工程ではH₂ガスである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係るタングステン膜の形成方法の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。図1は本発明に係るタングステン膜の形成方法を実施する熱処理装置を示す断面構成図、図2は各ガスの供給態様を示す図、図4は半導体ウエハの表面に堆積したタングステン膜の一例を示す拡大断面図、図5は半導体ウエハの表面に堆積したタングステン膜の他の一例を示す拡大断面図である。まず、本発明方法を実施する熱処理装置について説明すると、この熱処理装置20は、例えば断面が略円筒形状のアルミニウム製の処理容器22を有している。この処理容器22内の天井部には流量制御された処理ガスとして例えば各種の成膜ガスやキャリアガス等を、選択的に導入するためのシャワーヘッド部24がリング等のシール部材26を介して設けられており、この下面に設けた多数のガス噴射口28から処理空間Sに向けて成膜ガスを噴射するようになっている。尚、このシャワーヘッド部24内には、複数の拡散孔25を有する1枚、或いは複数枚の拡散板27を設けて、ここに導入されたガスの拡散を促進するようにした構造

のものもある。

【0014】この処理容器22内には、処理容器底部より起立させた円筒状のリフレクタ30上に、例えばL字状の3本の保持部材32（図1では2本のみ記す）を介して被処理体としての半導体ウエハWを載置するための載置台34が設けられている。この載置台34の下方には、複数本、例えば3本のL字状のリフトピン36（図示例では2本のみ記す）が上方へ起立させて設けられており、このリフトピン36の基部は、上記リフレクタ30に形成した縦長挿通孔（図示せず）を挿通して、リング部材38に共通に接続されている。そして、このリング部材38を処理容器底部に貫通して設けられた押し上げ棒40により上下動させることにより、上記リフトピン36を載置台34に貫通させて設けたリフトピン孔42に挿通させてウエハWを持ち上げ得ようになっている。

【0015】上記押し上げ棒40の容器底部の貫通部には、処理容器22において内部の気密状態を保持するために伸縮可能なベローズ44が介設され、この押し上げ棒40の下端はアクチュエータ46に接続されている。また、処理容器22の底部の周縁部には、排気口48が設けられ、この排気口48には図示しない真空ポンプに接続された排気通路50が接続されており、処理容器22内を所定の真空度まで真空引きし得ようになっている。また、処理容器22の側壁には、ウエハを搬出入する際に開閉されるゲートバルブ52が設けられる。図示しないが、処理容器22内には圧力を測定する真空計（Capamameter）が設けられており、排気通路50には処理容器22内の圧力を調整する圧力調節弁（Auto Pressure Control Valve）が設けられている。

【0016】また、載置台34の直下の処理容器底部には、石英等の熱線透過材料よりなる透過窓54がリング等のシール部材56を介して気密に設けられており、この下方には、透過窓54を囲むように箱状の加熱室58が設けられている。この加熱室58内には加熱手段として例えば複数の加熱ランプ60が反射鏡も兼ねる回転台62に取り付けられており、この回転台62は、回転軸を介して加熱室58の底部に設けた回転モータ64により回転される。従って、この加熱ランプ60より放出された熱線は、透過窓54を透過して薄い載置台34の下面を照射してこれを加熱し、更にこの載置台34上のウエハWを間接的に加熱し得ようになっている。このように加熱ランプ60を用いることによって、ウエハWの昇温速度を非常に速くすることができる。

【0017】次に、以上のように構成された装置を用いて行われる本発明方法について説明する。まず、処理容器22の側壁に設けたゲートバルブ52を開いて図示しない搬送アームにより処理容器22内にウエハWを搬入し、リフトピン36を押し上げることによりウエハWを

リフトピン36側に受け渡す。そして、リフトピン36を、押し上げ棒40を下げることによって降下させ、ウエハWを載置台34上に載置する。このウエハWの表面には、埋め込み穴2の内面も含めて前工程にてすでに下地膜としてTi/TiN膜のようなバリア層4が形成されている（図14（A）参照）。

【0018】次に、図示しない処理ガス源から処理ガスとして所定の成膜ガスやキャリアガス等を、後述するようなガス供給態様でシャワーヘッド部24へ所定量ずつ供給して、これを下面のガス噴射孔28から処理容器22内へ略均等に供給する。これと同時に、排気口48から内部雰囲気を吸引排気することにより処理容器22内を所定の圧力に真空引きしつつ、且つ載置台34の下方に位置する加熱手段の各加熱ランプ60を回転させながら駆動し、熱エネルギーを放射する。放射された熱線は、透過窓54を透過した後、載置台34の裏面を照射してこれを加熱する。この載置台34は、前述のように例えば1mm程度と非常に薄いことから迅速に加熱され、従って、この上に載置してあるウエハWを迅速に所定の温度まで加熱することができる。供給された成膜ガスは所定の化学反応を生じ、タングステン膜の薄膜がウエハ表面の全面に堆積して形成されることになる。

【0019】ここで、図2を参照して各ガスの供給態様を具体的に説明する。図2では3種類のガス供給態様が示されており、各態様において、キャリアガスとして例えばAr、N₂ガスが、流量を一定にして、或いは必要に応じて流量を変えながら、連続的に供給されている。また、同様に、処理容器22内も、一連の工程の間、連続的に真空引きされている。ここでは、タングステン含有ガスとしてはWF₆ガスを用い、還元ガスとしてはH₂ガス、或いはこのH₂ガスよりも還元力の強いSiH₄ガスを用いている。

【0020】まず、図2（A）に示すガス供給態様は、還元ガスであるSiH₄ガスを供給する還元ガス供給工程70とタングステンガスであるWF₆ガスを供給するタングステンガス供給工程72とを、これらの両工程の間に不活性ガスとしてのキャリアガスを供給しつつ真空引きするバージ工程74を介在させて、交互に複数回繰り返すようにして初期タングステン膜76（図4参照）を形成している。すなわち、SiH₄ガスの供給とWF₆ガスの供給を交互に繰り返す行い、それらの繰り返す工程の間にバージ工程74を介在させることにより、初期タングステン膜形成工程を行う。そして、この初期タングステン膜形成工程の最後は還元ガス供給工程70で終了している。この点は、図2（B）～図2（D）においても同じである。このようにして、初期タングステン膜76を形成したならば、次に、還元ガスとして今度はSiH₄ガスに代えてH₂ガスを用い、このH₂ガスとタングステン含有ガスであるWF₆ガス、その他の不活性ガス、例えばAr、N₂ガスを同時に供

給することにより主タングステン膜78を形成する主タングステン膜形成工程80を行い、埋め込み穴2を主タングステン膜78で完全に埋め込む。

【0021】ここで、初期タングステン膜形成工程において、或る還元ガス供給工程70から次の還元ガス供給工程70までの期間を1サイクルとすると、図2(A)の場合には3サイクル行っているが、このサイクル数は特に限定されない。ここで、各還元ガス供給工程70の期間T1、及び各タングステンガス供給工程72の期間T2はそれぞれ1〜30秒で、好ましくは3〜10秒であり、また、パージ工程74の期間T3は0〜30秒で、好ましくは0〜10秒である。また、上記パージ工程は、真空引きのみを行なうようにしてもよい。好ましくは、還元ガス供給工程70とタングステンガス供給工程72とパージ工程74を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧(Total Pressure)が一定になるように制御する。ガスの全圧を一定にすることにより、ウエハ(被処理体)の温度や被覆されるガスの吸着量を一定に保つことができるからである。前記ガスの全圧の制御は、処理容器22に取り付けられた真空計によって処理容器22内の圧力を測定し、その圧力が一定になるように排気通路50に取り付けられた圧力調節弁を調整することにより行なう。ここで、パージ工程74の時間について評価を行ったので、その結果について説明する。図3は、処理容器内におけるシラン(SiH_4)の分圧の分布状態を示す図であり、図3(A)はシャワーヘッド部24内に拡散板27を設けている場合を示し、図3(B)はシャワーヘッド部24内に拡散板を設けていない場合を示す。図中、横軸は、ウエハ中心からの半径方向への距離を表している。ここでは、 SiH_4 の供給停止の直後、数秒(0〜3秒)のパージを行った時のウエハ上の残留 SiH_4 の分圧を測定している。図3から明らかなように、シャワーヘッド部内に分散板を設けた方(図3(A))が早目に低い分圧となり、図3(A)に示す場合には、略1.5秒程度のパージ工程を行うことで SiH_4 の分圧を 1×10^{-1} Pa程度まで低下させることができ、また、図3(B)に示す場合は略3秒程度のパージ工程を行うことで SiH_4 の分圧を 1×10^{-1} Pa程度まで低下させることができることが判明する。従って、シャワーヘッド部の構造に関係なく、少なくとも3秒程度のパージ工程を行えば、残留シランの分圧を略ゼロにして気相反応による影響を無視することが可能となる。また、図2に戻って、ここでの SiH_4 ガスや WF_6 ガスの流量は比較的少量にしてそれらの分圧比を小さくする。更には、プロセス温度も例えば200〜500℃で、好ましくは250〜450℃と、低めに設定する。また、初期タングステン膜の1サイクルの膜厚は1〜50Åで、好ましくは3〜20Åが形成される。また、主タングステン膜形成工程80の時間は形成すべき膜厚に依存する。こ

では WF_6 ガスの流量、 H_2 ガスの流量を共に多くし、且つプロセス圧力、プロセス温度も少し上げて成膜レートを大きく設定する。

【0022】これにより、ウエハWの表面には、初期タングステン膜76が比較的均一に且つ良好に付着して堆積することになる。この初期タングステン膜76は、図14(C)中の核付け層14として機能するものであり、従って、この上に主タングステン膜78を埋め込み性が良好な状態で堆積させることが可能となる。また、図2(B)に示すガス供給態様は、上記図2(A)に示すガス供給態様の内で、繰り返される還元ガス供給工程の内の最初の還元ガス供給工程70Aにおいて、還元ガスの分圧(Torr)と供給時間(sec)との積よりなるパラメータを、他の還元ガス供給工程70の上記パラメータ(Torr・sec)よりも大きくなるように設定している。ここでは、この SiH_4 ガスの流量を変えないで最初の還元ガス供給工程70Aの期間T4を長く、例えば1〜120秒で好ましくは30〜90秒行うことによってパラメータ(Torr・sec)値を大きくしている。

【0023】このように、最初の SiH_4 ガスの供給工程のみを例えば長く行うことによって、先に図14

(B)を参照して説明したように、ウエハWの表面に対してイニシエーション処理が行われることになって、この表面に SiH_x である反応中間体が付着することになる。従って、この上に堆積されることになる上記初期タングステン膜76を一層膜厚の均一性良く形成することが可能となる。また、図2(C)に示すガス供給態様では、上記図2(B)に示す供給態様の中で、主タングステン膜形成工程80の直前に、パッシベーションタングステン膜82(図5参照)を形成するパッシベーションタングステン膜形成工程84を行っている。このパッシベーションタングステン膜形成工程84では、主タングステン膜形成工程80と同じガス種、すなわち WF_6 ガスと H_2 ガスとを用いており、ただし、タングステン含有ガスの流量比を、主タングステン膜形成工程80の場合よりも小さく設定している。このパッシベーションタングステン膜形成工程84の期間T5は、例えば3〜90秒で好ましくは10〜60秒である。また、図2(D)に示すガス供給形態では、上記図2(A)に示す供給形態の中で、主タングステン膜形成工程80の直前に連続するようにパッシベーションタングステン膜形成工程84を行っている。

【0024】このように、このパッシベーションタングステン膜が、いわゆるパッシベーション膜として機能し、これにより、主タングステン膜を形成する際の WF_6 のFの拡散によるTi膜へのダメージを抑制し、より一層、埋め込み特性を改善することが可能となる。ここで、図2(C)のガス供給態様における、各プロセス条件について説明する。最初の還元ガス供給工程70Aに

おけるガス比、 SiH_4 / キャリアガス = 90 sccm / 8550 sccm であり、プロセス圧力は 80 Torr (10640 Pa)、プロセス時間 T4 は 60 秒である。この時のプロセス温度に関して、上限値はボルケーノの発生を回避したり、ステップカバレジの向上を考慮して 200~500℃ で好ましくは 250~450℃ である。また、この時の SiH_4 ガスの分圧と供給時間との積のパラメータ (Torr · sec) に関して、ボルケーノの発生を回避するために 10~300 (Torr · sec)、好ましくは 30~200 (Torr · sec) である。

【0025】初期タングステン形成工程において、第2回以降の還元ガス供給工程70におけるガス比、 SiH_4 / キャリアガス = 90 sccm / 3900 sccm、期間 T1 は 5 秒であり、プロセス圧力は 7.5 Torr (998 Pa)、プロセス温度は 200~500℃ で、好ましくは 250~450℃ である。この時の上記パラメータに関して、膜厚を飽和させる必要性から 0.1~10 (Torr · sec) で、好ましくは 0.2~5 (Torr · sec) である。また、タングステンガス供給工程72におけるガス比、 WF_6 / キャリアガス = 30 sccm / 3900 sccm、期間 T2 は 5 秒であり、プロセス圧力は 7.5 Torr (998 Pa)、プロセス温度は 200~500℃ で、好ましくは 250~450℃ である。この時の上記パラメータ (WF_6 ガスの分圧 × 供給時間) に関しては、ボルケーノの発生を回避するために膜厚を飽和させる必要性から 0.01~0.6 (Torr · sec) で、好ましくは 0.04~0.5 (Torr · sec) である。

【0026】ここで、還元ガス供給工程70及びタングステンガス供給工程72について細部に説明すると、図6は略280℃におけるシランのパラメータ (Torr · sec) と 1 サイクルあたりに形成される膜厚との関係を示すグラフであり、パラメータが 0.2 以上では膜厚は略飽和しているのに対して、0.2 よりも小さいと膜厚はパラメータの大きさに依存するが、全体として所定の厚さの初期タングステン膜76を形成するためには、1 サイクルで形成できる膜厚を安定化させる範囲であれば、パラメータを 0.1~10、好ましくは 0.2~5 に設定することにより、種々のプロセス条件の範囲で膜厚は飽和して安定化させることができる。図7は略280℃における WF_6 のパラメータ (Torr · sec) と 1 サイクルあたりに形成される膜厚との関係を示すグラフであり、パラメータが 0.04 以上では膜厚が略飽和しているのに対して、0.04 よりも小さいと膜厚はパラメータの大きさに依存するが、上記したように、1 サイクルで形成される膜厚を安定化させるためには、パラメータを 0.01~10、好ましくは 0.04~5 に設定する。また、図8はガス供給の1サイクルあたりに形成される膜厚の温度依存性を示すグラフであ

る。ここでは、 SiH_4 と WF_6 とを交互に 90 回 (90 サイクル) 供給した場合の 1 サイクル当たりの膜厚を示している。また、横軸には、実際のウエハ温度をとっている。このグラフから明らかなように、ウエハ温度が 100℃ 以下では W 膜が堆積されず、200~300℃ までは W 膜の成膜速度は、温度の上昇と共に緩やかに増大し、その後、300℃ 以上では温度の上昇と共に、成膜速度は急激に増大していることが判明する。従って、ウエハ温度 (プロセス温度よりもやや低い) は、膜厚の観点からは 100℃ 以上に設定するのがよいことが判る。また、図9は WF_6 ガスのパラメータ (Torr · sec) と 1 セル当たりのボルケーノの発生個数との関係を示したグラフである。ここで 1 セルとは約 5 万個のコンタクトホールが含まれる集合体をいう。このグラフによれば、パラメータが 0.5 以下ではボルケーノの発生はゼロであるが、0.5 よりも大きくなると、発生するボルケーノの数が略比例的に増加するが、種々のプロセス条件の範囲で WF_6 ガスのパラメータは、0.01~0.6 で、好ましくは 0.04~0.5 である。この初期タングステン膜76の厚さは、埋め込み穴2の内径にもよるが、例えば 10~200 Å 程度であり、好ましくは 20~150 Å 程度である。

【0027】次に、パッシベーションタングステン膜形成工程84においては、ガス比、 WF_6 / H_2 / キャリアガス = 15 sccm / 1800 sccm / 3600 sccm であり、プロセス圧力は 7.5 Torr (998 Pa)、プロセス温度は 200~500℃ で、好ましくは 250~450℃、プロセス時間 T5 は 3~90 秒で、好ましくは 10~60 秒である。この時の WF_6 ガスの分圧はボルケーノの発生を回避する上から 0.001~0.5 Torr (66.5 Pa) で、好ましくは 0.005~0.2 Torr (26.6 Pa) である。従って、パッシベーションタングステン膜形成工程は、反応律速の範囲内で WF_6 の流量を低くして形成するのが効果的である。また、パッシベーションタングステン膜82の厚さは、埋め込み穴2の内径にもよるが、ボルケーノの発生を回避すると共に或る程度以上のステップカバレジを得るために、10~200 Å 程度、好ましくは 20~150 Å 程度の範囲内に設定するのがよい。また、このパッシベーションタングステン膜形成工程84では、先の初期タングステン膜形成工程と比較して、プロセス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方を実質的に同一に設定する。これにより、両工程間の移行を円滑に、且つ短時間で行うことができる。

【0028】また、主タングステン膜形成工程80においては、ボルケーノの発生を回避しつつ或る程度以上のステップカバレジ及び成膜レートを得るためにガス比、 WF_6 / H_2 / キャリアガス = 90 sccm / 750 sccm / 3000 sccm であり、プロセス圧力は 40 Torr (5320 Pa)、プロセス温度は 300~5

00℃で、好ましくは350～450℃である。ここで、プロセス圧力は、ボルケーノの発生を回避するために、20～200 Torr (2660～26600 Pa) の範囲内、プロセス温度の上限値は、ボルケーノの発生を回避しつつ或る程度以上のステップカバレジ及び成膜レートを得るために300～500℃で、好ましくは350～450℃程度である。また、WF₆ ガスの分圧に関しては、下限値はステップカバレジを或る程度高くするために0.4 Torr (53 Pa) 程度であり、上限値はボルケーノの発生を回避するためにプロセス圧力が40 Torr 以下の時には2.0 Torr (266 Pa) 程度である。更には、WF₆ /H₂ のガス比に関しては、ステップカバレジを或る程度高くし、ボルケーノを回避する上で0.01～1で、好ましくは0.1～0.5である。

【0029】また、この主タングステン膜形成工程80では、パッシベーションタングステン膜形成工程84と比較して、プロセス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方を実質的に高く設定する。これにより、主タングステン膜形成工程80における成膜レートを上げるようにする。特に、ここでは、両工程間において、プロセス温度を350℃から400℃まで上昇させているが、この温度上昇期間においてもタングステン膜を形成させて、処理速度を上げるのがよい。図2(C)に示すような本発明方法を用いて実際に埋め込みを行った所、図10に示すような結果を得た。図10は本発明方法と従来方法により埋め込まれた埋め込み穴の断面を示す写真であり、図10(A)に示す従来方法の場合には、埋め込み穴中にボイドが発生して好ましくない結果であるが、図10(B)に示す本発明の方法の場合には、埋め込み穴中にボイドが発生しておらず、良好な埋め込み特性を得ることができた。尚、この時の埋め込み穴の内径は0.13 μmであった。従って、微細ホールが0.13 μm以上の場合には特に効果がある。更に0.13 μm以下の微細ホールにも有効であった。

【0030】また、膜厚を100 Åと300 Åとに変えて成膜した時のタングステン膜表面を電子顕微鏡で観察して表面粗さを測定したところ、従来のCVD法で成膜した場合には、表面粗さは膜厚が100 Åから300 Åに増加するに従って増大していた。これに対して、本発明方法の場合には、表面粗さは膜厚によらずに略安定して滑らかな表面を保っていることが判明した。この時、併せて抵抗値も測定したので、その評価結果について図11を参照して説明する。図11はタングステン膜の抵抗値の温度依存性を示すグラフである。図中、aは従来のCVD法(プロセス温度≒400℃)によるタングステン膜を示し、bはプロセス温度280℃の本発明方法によるタングステン膜を示し、cはプロセス温度380℃の本発明方法によるタングステン膜を示す。このグラフから明らかなように、本発明方法による膜b、cは従

来のCVD法で形成された膜aと比べて約2～4倍高い抵抗値を有することがわかる。これは、本発明方法により形成された膜b、cの結晶子の大きさが従来方法の場合よりも2～4倍小さいためと考えられる。また、本発明方法により形成された膜b、cでも、より高い温度で形成された膜程高い抵抗値を有することか判る。これは、高温で形成された膜ほど高濃度のSiを含有するためと考えられる。そして、最後に、ウエハ表面において拡散したF(フッ素)濃度の評価を行ったので、その評価結果について説明する。図12はウエハ表面のF濃度(拡散量)プロファイルを示すグラフである。ここではW膜(タングステン膜)よりも下方に向けて、TiN膜、Ti膜、SiO₂膜が順次形成されているウエハを用いている。このグラフから明らかなように、本発明方法のW膜中のF濃度は 1×10^{17} atoms/ccであり、従来のCVD法によるW膜中のF濃度は 3×10^{17} atoms/ccあって、本発明のW膜中のFの拡散量が略1/3程度に抑制されており、これにより高いバリア性を有することが確認できた。

【0031】上記実施例では、還元ガスとして水素とシランを用いたが、これに代えて、ジシラン(Si₂H₆)、ジクロルシラン(SiH₂Cl₂)、ジボラン(B₂H₆)、ホスフィン(PH₃)等を用い、これらを適宜組み合わせてもよい。この場合、主タングステン膜形成工程80よりも、初期タングステン膜形成工程において、より還元力の大きなガスを用いるのがよい。更には、上記初期タングステン膜形成工程、パッシベーションタングステン膜形成工程及び主タングステン膜形成工程において、同一の還元ガスを用いてもよい。また、ここでは初期タングステン膜形成工程にSiH₄を用いたが、これに代えてプラズマを利用して、或いは紫外線を利用して発生させたH₂ラジカル(活性種)を用いてもよい。また、タングステン含有ガスとしてはWF₆ガスに限定されず、有機系のタングステンソースガスを用いてもよい。また、本実施例では、被処理体として半導体ウエハを例にとって説明したが、これに限定されず、LCD基板、ガラス基板等にも適用できるのは勿論である。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のタングステン膜の形成方法によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。請求項1に係る発明によれば、膜厚均一性の高い核付け層としての初期タングステン膜を形成することができ、従って、この後に主たるタングステン膜を堆積させた時に、例えば埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制することができる。請求項2に係る発明によれば、還元ガス供給工程とタングステンガス供給工程とパージ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になる

ように制御することにより、ウエハ（被処理体）の温度や被覆されるガスの量を一定に保つことができる。請求項3に係る発明によれば、実質的に従来方法のイニシエーション処理と同様な機能を持たせて被処理体の表面に反応中間体を付着させて表面を活性化させることができる。請求項4に係る発明によれば、最初の還元ガス供給工程が従来方法のイニシエーション処理と同様な機能を果たし、且つ、還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御することにより、ウエハ（被処理体）の温度や被覆されるガスの量を一定に保つことができる。請求項5、7～11に係る発明によれば、半導体デバイスの微細化が進む上で例えば埋め込み穴の径が0.1 μm 以下と小さくなくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制でき、埋め込み特性を改善することができる。請求項6に係る発明によれば、パッシベーションタングステン膜が、いわゆるパッシベーション膜として機能し、より一層、埋め込み特性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るタングステン膜の形成方法を実施する熱処理装置を示す断面構成図である。

【図2】各ガスの供給態様を示す図である。

【図3】処理容器内におけるシラン（ SiH_4 ）の分圧の分布状態を示す図である。

【図4】半導体ウエハの表面に堆積したタングステン膜の一例を示す拡大断面図である。

【図5】半導体ウエハの表面に堆積したタングステン膜の他の一例を示す拡大断面図である。

【図6】シランのパラメータ（ $\text{Torr} \cdot \text{sec}$ ）と1サイクル当たりに形成される膜厚との関係を示すグラフである。

【図7】 WF_6 のパラメータ（ $\text{Torr} \cdot \text{sec}$ ）と1

サイクル当たりに形成される膜厚との関係を示すグラフである。

【図8】ガス供給の1サイクル当たりに形成される膜厚の温度依存性を示すグラフである。

【図9】 WF_6 ガスのパラメータ（ $\text{Torr} \cdot \text{sec}$ ）と1セル当たりのボルケーノの発生個数との関係を示したグラフである。

【図10】本発明方法と従来方法により埋め込まれた埋め込み穴の断面を示す図面代用写真である。

【図11】タングステン膜の抵抗値の温度依存性を示すグラフである。

【図12】ウエハ表面のF濃度（拡散量）プロファイルを示すグラフである。

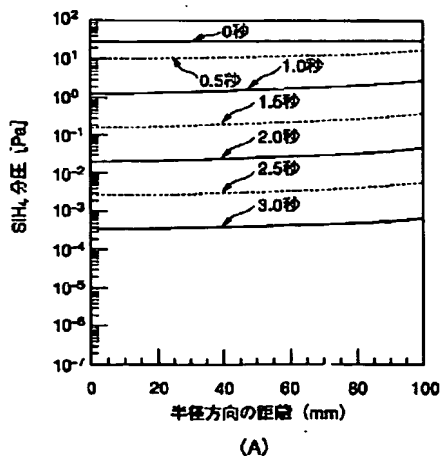
【図13】ボルケーノとボイドが発生している埋め込み穴を示す断面図である。

【図14】タングステンにより埋め込み穴を埋め込む時の工程の一例を示す図である。

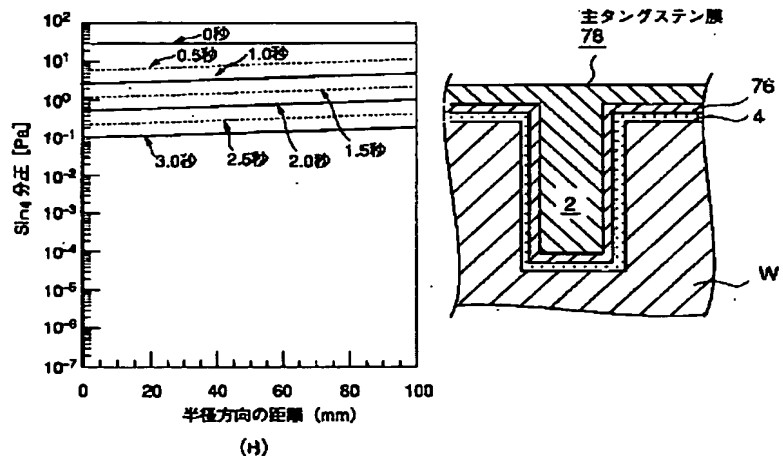
【符号の説明】

- 2 埋め込み穴
- 4 バリヤ層
- 20 熱処理装置
- 22 処理容器
- 24 シャワーヘッド部
- 60 加熱ランプ
- 70 還元ガス供給工程
- 72 タングステンガス供給工程
- 74 パージ工程
- 76 初期タングステン膜
- 78 主タングステン膜
- 80 主タングステン膜形成工程
- 82 パッシベーションタングステン膜
- 84 パッシベーションタングステン膜形成工程
- W 半導体ウエハ（被処理体）

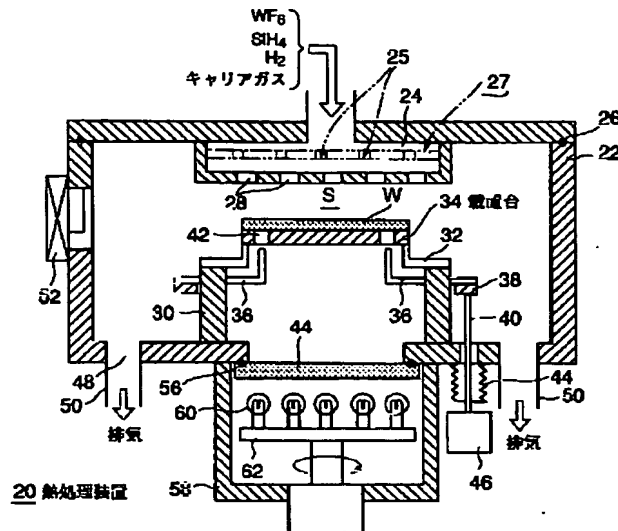
【図3】



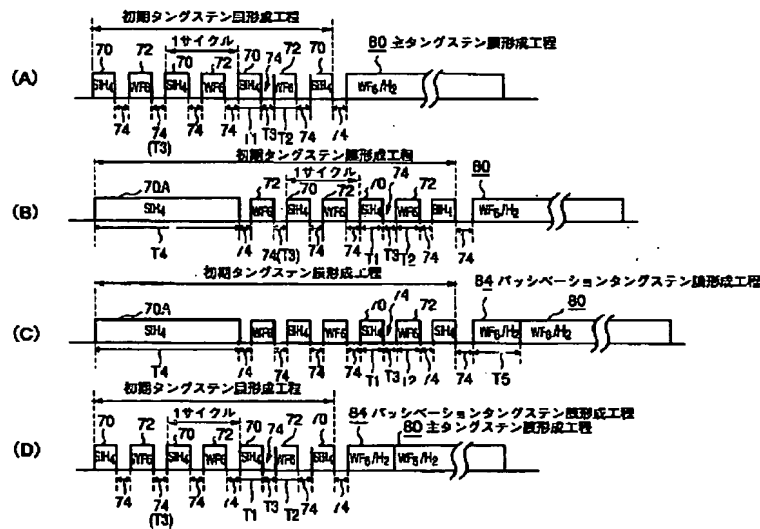
【図4】



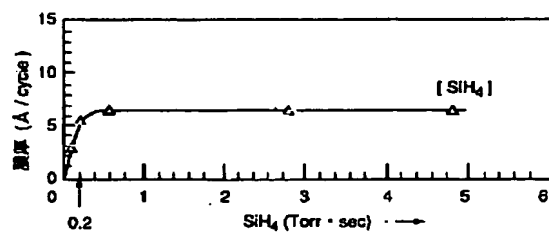
【図1】



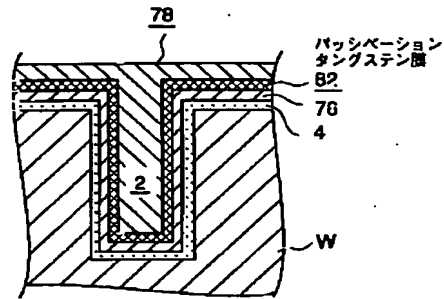
【図2】



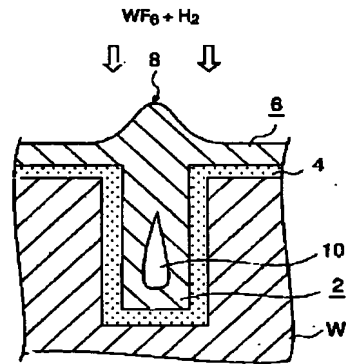
【図6】



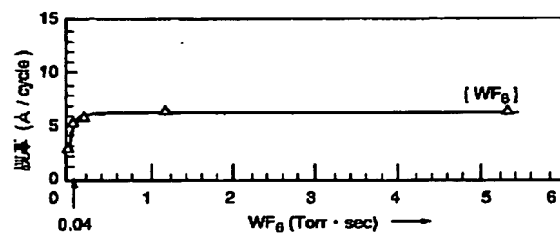
【図5】



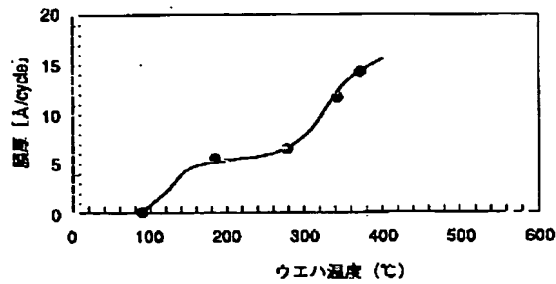
【例 13】



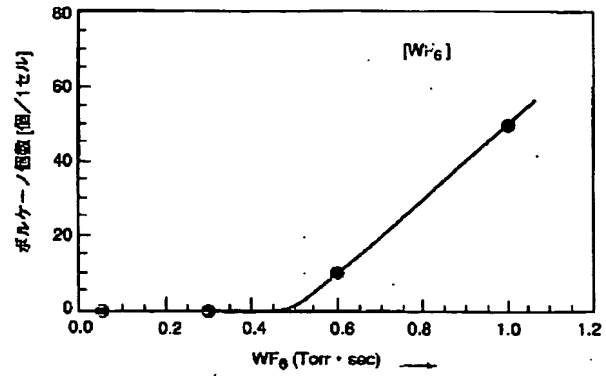
【図7】



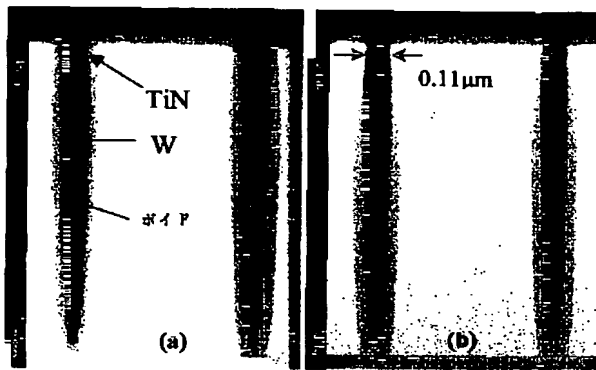
【図8】



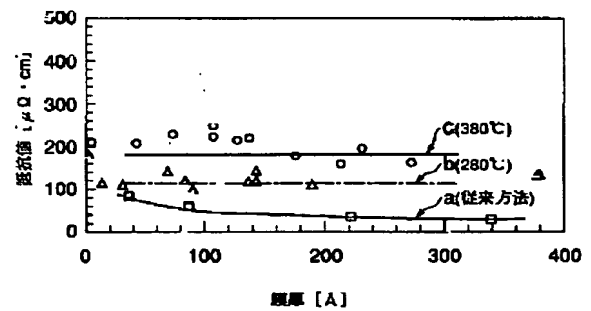
【図9】



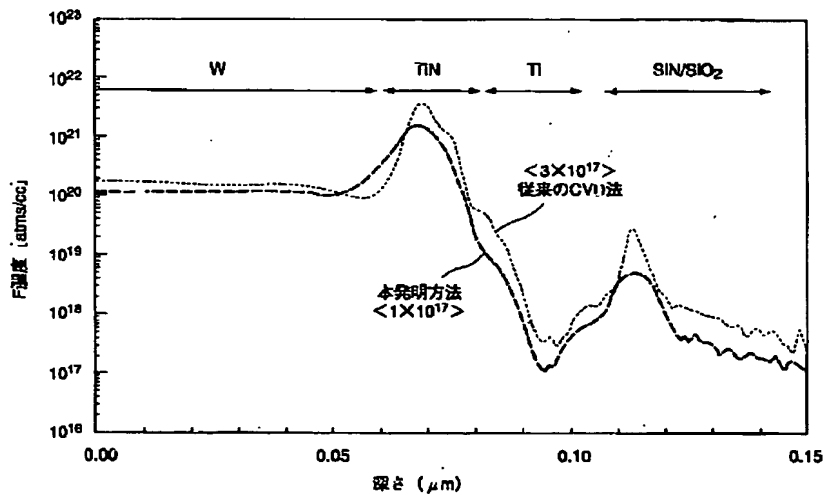
【図10】

従来方法
(A)本発明方法
(B)

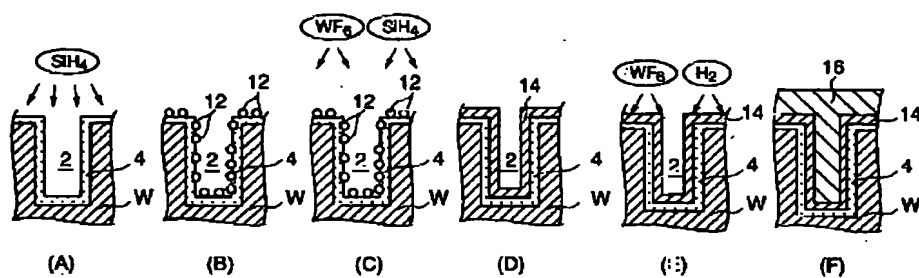
【図11】



【図12】



【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 方 成

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
送センター東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 鈴木 健二

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
送センター東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 佐藤 耕一

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
送センター東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 石塚 穂高

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
送センター東京エレクトロン株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA03 AA04 AA06 AA07 AA08

AA11 AA17 BA20 CA04 CA12

FA10 JA05 JA09 JA10

4M104 BB14 BB18 BB30 DD45 FF16

FF22

5F033 HH18 HH19 HH33 JJ18 JJ19

JJ33 MM01 MM12 MM13 NN06

NN07 PP04 PP06 PP33

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.